

Sposób nadawania włóknom bawełnianym właściwości bakteriobójczych nową reaktywną pochodną poliheksametylenoguanidyny

Method of giving bactericidal properties of cotton fibers with a new reactive derivative of polyhexamethylene guanidine

Lucjan Szuster, Łucja Wyrębska*, Anna Kwiecień

Instytut Przemysłu Skórzanego w Łodzi

Abstrakt

W artykule przedstawiono wyniki prac laboratoryjnych, mających na celu nadanie włóknom bawełnianym barwionym i niebarwionym właściwości bakteriobójczych. W tym celu wprowadzono do wyrobu włókienniczego nowo-opracowane preparaty bakteriobójcze pochodne reaktywne poliheksametylenoguanidyny (PHMG) na bazie 1,3,5-triazyny, zdolne do kowalencyjnego związania się z włóknom bawełnianym w temperaturze 25° w przypadku preparatu dichlorocyjanuro – PHMG (DC-PHMG) lub w temperaturze 60°C w przypadku preparatu monochlorocyjanuro – PHMG (MC-PHMG). Zmodyfikowana tkanina została poddana serii badań kolorystycznych i oceny skuteczności działania czynnika antybakteryjnego.

Abstract

The article presents the results of laboratory work aimed at giving cotton fibers stained and unpainted bactericidal properties. To this end, new 1,3-triazine 1,3-triazine-bactericidal reactive polyphenylene (PHMG) bactericidal preparations (PHMG), capable of covalently bonding to cotton fiber at 25° for the dichlorocyanurate-PHMG (DC-PHMG) or at 60° C for monochlorocyanuric-PHMG (MC-PHMG). The modified fabric has been subjected to a series of coloring tests and evaluate the effectiveness of the antimicrobial agent.

Słowa kluczowe: reaktywne pochodne poliheksametylenoguanidyny, metoda aplikacji, bakteriobójczość tkanin bawełnianych;

Keywords: polyhexamethylene guanidine reactive derivatives, application method, bactericidal behavior of cotton fabrics;

1. Wstęp

Coraz większe zainteresowanie społeczeństwa szeroko pojętym zdrowym trybem życia spowodowało potrzebę zastosowania antybakteryjnych materiałów w życiu codziennym. Tego rodzaju wyroby otworzyły całkiem nowe możliwości aplikacyjne nie tylko w medycynie i

* autor korespondencyjny: Łucja Wyrębska: l.wyrebska@ips.lodz.pl

przemysle odzieżowym, ale również w farmacji, inżynierii, rolnictwie oraz przemyśle spożywczym. Zastosowanie tego typu włókien do produkcji tekstyliów codziennego użytku pozwala wytworzyć ubrania zachowujące dłużej czystość i świeżość, a co za tym idzie nieporównywalnie lepszy komfort użytkowania w porównaniu do standardowych wyrobów.

Zagadnienie zastosowania środków biobójczych w materiałach tekstylnych nie jest problemem nowym. Pierwsze doniesienia o przemysłowym zastosowaniu antybakteryjnych tekstyliów pochodzą z okresu II Wojny Światowej, kiedy mundury żołnierzy amerykańskich traktowano czwartorzędowymi solami amoniowymi [1]. Miało to zapobiegać rozprzestrzenianym się masowo infekcjom chorobowym. W następnym okresie czasu stosowano wiele czynnych związków chemicznych takich jak sole chromu, cynku, chlorowane etery bifenyłu, związki siloksanowe czy np. triclosan. Zagadnienie to omawiają wyczerpująco na przykład A. Kawabata [2], czy też T. Ramachandran [3]. Mechanizm działania rozmaitych biocydów omawia obszernie Denyer [4] zwracając szczególną uwagę na kationocenne związki polimeryczne wykazujące właściwości biobójcze. Wydaje się, że najobszerniejsze opracowanie tego tematu zawarte jest w artykule z 2007 r. autorstwa G. J. Gabriel i współautorów [5]. W artykule tym wyodrębniono specyficzną grupę biocydów nazywaną AMMs (antimicrobial macromolecules). AMMs są przykładem syntetycznych polimerów z aktywnością biochemiczną naśladującą naturalne białka wykazujące działanie biobójcze tzw. HDPs, czyli Hot Defense Peptides. W opracowaniu tym, spośród wielu antybakteryjnych makrocząsteczek AMMs wyodrębniono grupę określaną, jako „oligoguanidines”, czyli grupę pochodnych powstałych przez kondensację soli guanidyny z diaminami.

Związki te w literaturze patentowej i materiałach źródłowych określa się, jako poliheksametylenoguanidynę (PHMG), poliheksametylenobiguanidynę (PHMB), (Poli[2-(2-Etoksy)-Etylo] guanidynę (PEEG) lub też ich określone sole np. chlorowodorki, cytryniany, fosforany itd..

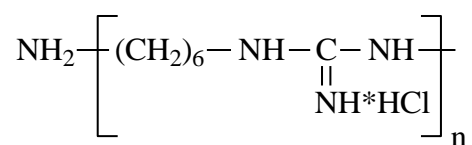
Preparaty dezynfekcyjne oparte o oligoguanidyny, wykazujące działanie biobójcze są nową innowacyjną grupą biocydów, konkurującą dzisiaj z preparatami srebrnymi, których nanorozdrobnienia powodują ich migrację przez ludzkie błony komórkowe, a w konsekwencji odkładanie się w narządach wewnętrznych [6].

Zainteresowanie pochodnymi guanidyn nie słabnie od wielu lat, o czym świadczy wzrastająca liczba publikacji na ten temat. W latach 2006-2011 w Instytucie Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników oddział zamiejscowy Barwników i Produktów Organicznych w Zgierzu opracowano i wdrożono produkcję PHMG, której know-how

sprzedano kontrahentowi kanadyjskiemu. W tym czasie opracowano również i opatentowano sposób syntezy pochodnych PHMG nierozpuszczalnych w wodzie, podatnych do wprowadzenia w materiał polimeryczny. Uzyskane produkty wykazywały bardzo dobre właściwości biobójcze [7].

Przeprowadzone prace syntetyczne i aplikacyjne potwierdziły, że istnieje możliwość wytworzenia reaktywnej pochodnej mogącej łączyć się z włóknem celulozowym w wyniku wiązania kowalencyjnego, podobnie jak barwniki reaktywne, dając możliwość uzyskania funkcjonalnego włókna o trwałych właściwościach barierowych. Sposób wytwarzania reaktywnych pochodnych PHMG jest rozwiązaniem nowatorskim i został zastrzeżony patentem [8].

Jak powiedziano powyżej, PHMG jest poliheksametylenobiguanidyną należąca do grupy poliguanidyn. Jest ona biobójczym kopolimerem heksametylenodiaminy i guanidyny, którego struktura przedstawiona jest na rysunku 1:



Rys. 1. Struktura chlorowodoru PHMG (dla $n = 4 - 700$ i jest zależne od temperatury i czasu prowadzenia syntezy).

Dzięki swojemu szerokiemu spektrum działania przeciwko patogennym mikroorganizmom (bakterie, wirusy, grzyby, glony jednokomórkowe), znalazła ona zastosowanie, jako:

- środek dezynfekcyjny w medycynie, weterynarii, przemyśle spożywczym, na przykład: sterylizacja narzędzi chirurgicznych, aparatury medycznej i przemysłowej, składnik płynów do dezynfekcji rąk, itp.;
- środek do uzdatniania wody pitnej, dezynfekcji wody w basenach kąpielowych, wód przemysłowych, technologicznych, odpadowych oraz osadów ściekowych.

W literaturze można znaleźć próby i przykłady naniesienia związku, o podobnej strukturze do PHMG - poliheksametylenobiguanidyny (PHMB) na włókna wełniane i celulozowe poprzez tworzenie wiązań jonowych - typu soli. W tym zakresie są liczne patenty i publikacje. Można tu wymienić dla przykładu badania polegające na barwieniu włókien celulozowych za pomocą barwników reaktywnych i następnie związanie PHMB z cząsteczką barwnika na włóknie za pomocą wiązania jonowego [9 - 11].

Przedstawione powyżej pochodne PHMB wiązały się z włóknem w wyniku słabego

wiązania jonowego. W konsekwencji następowało, ich szybkie wymywanie po procesach prania.

Nowe reaktywne preparaty pochodne PHMG wytworzone wg wynalazku [8] charakteryzują się działaniem przeciwdrobnoustrojowym w stosunku do Gram-ujemnych i Gram-dodatnich bakterii i mogą znaleźć zastosowanie do trwałej ochrony materiału tekstylnego przed mikroorganizmami. Ich aplikacja polega na łączeniu się z celulozą w procesie analogicznym do procesu reaktywnego barwienia, zachodzącego według mechanizmu SN2.

W ramach badań podjęto próbę aplikacji nowego reaktywnego preparatu na bazie PHMG na tkaninę bawełnianą niebarwioną i barwioną barwnikami reaktywnymi.

2. Materiały i metody

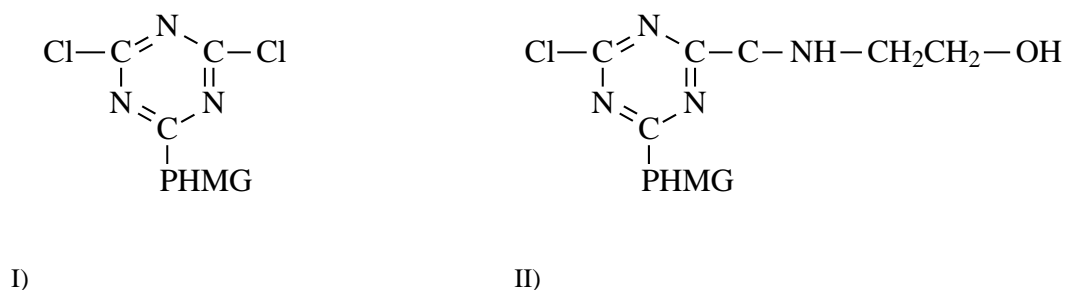
2.1. Synteza nowych bakteriobójczych preparatów reaktywnych

Syntezę preparatów prowadzono zgodnie z opisem patentowym dotyczącym wytwarzania nowych reaktywnych pochodnych poliheksametylenoguanidyny [8].

Przebieg reakcji kontrolowano metodą chromatografii cienkowarstwowej (TLC) z zastosowaniem płytek fluoryzujących i niefluoryzujących pokrytych żelom krzemionkowym firmy Fluka w odpowiednio dobranych układach chromatograficznych, takich jak: butanol/stęż. kwas solny (4:1), octan butylu/propanol/woda (1:6:3) lub octan etylu/butanol/woda/propanol (1:2:3:4). Do wywoływania barwy używano roztwór ninhydryny.

Utworzone preparaty wyodrębniano poprzez odfiltrowanie ich po procesie kondensacji. Produkty suszono w suszarni owiewowej.

Do badań zsyntetyzowano dwa reaktywne preparaty pochodne cyjanuro-PHMG – di –(I) i mono- (II) chlorotriazynowe o strukturach I i II przedstawionych na rys. 2.



Rys. 2. Struktury reaktywnych preparatów DC- PHMG (I) i MC- PHMG (II).

2.1.1. Synteza preparatu dichlorocyjanuro – PHMG (DC - PHMG) I

Preparat di-chlorocyjanuro – PHMG (I) otrzymano w wyniku reakcji kondensacji 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazyny (chlorek cyjanuru) z PHMG w roztworze wodnym zawierającym fosforan jednosodowy i dyspergator (Rokanol K-20). Reakcję prowadzono w temperaturze 0 - 10°C przy pH = 6-6,5 wobec węglanu sodowego. Po stwierdzeniu zakończenia reakcji kondensacji za pomocą chromatografii TLC, produkt przefiltrowano, wysuszone i zmielono. Otrzymany preparat w postaci białego proszku o wzorze I, aplikowano na tkaninę bawełnianą barwioną i niebarwioną.

2.1.2. Synteza preparatu monochlorocyjanuro – PHMG (MC- PHMG) II

Preparat mono-chlorocyjanuro – PHMG (II) otrzymano w wyniku dwuetapowej reakcji kondensacji 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazyny (chlorek cyjanuru) z odpowiednią aminą i PHMG. Pierwszą kondensację prowadzono z monoetanolaminą w roztworze wodno-acetonowym zawierającym fosforan jednosodowy w temperaturze 0-10°C przy pH = 6-6,5 wobec węglanu sodowego. Po stwierdzeniu zaniku obecności monoetanolaminy, do mieszaniny reakcyjnej dodano wodny roztwór PHMG, podniesiono temperaturę reakcji do 45-50°C i mieszano przy pH = 6,5-7,0 wobec roztworu węglanu sodowego. Po zakończeniu drugiej kondensacji mieszaninę reakcyjną ochłodzono do temperatury pokojowej, odsączono i wysuszone. Otrzymano preparat w postaci białego proszku, o wzorze II, który aplikowano na tkaninę bawełnianą barwioną i niebarwioną.

2.2. Proces aplikacji

Do aplikacji preparatów I i II oraz barwienia barwnikami reaktywnymi zastosowano tkaninę bawełnianą typu satyna o masie powierzchniowej 110g/m², wstępnie opraną w roztworze Rokanolu O18 (1g/l).

2.3. Stosowane barwniki i ich aplikacja

Do barwienia tkaniny bawełnianej stosowano komercyjnie dostępne niżej wymienione barwniki:

dichlorotriazynowy: Procion Yellow MX-3R, C.I. Reactive Orange 86

monochlorotriazynowy: szkarłat helaktynowy DE2G, C.I. Reactive Red 43

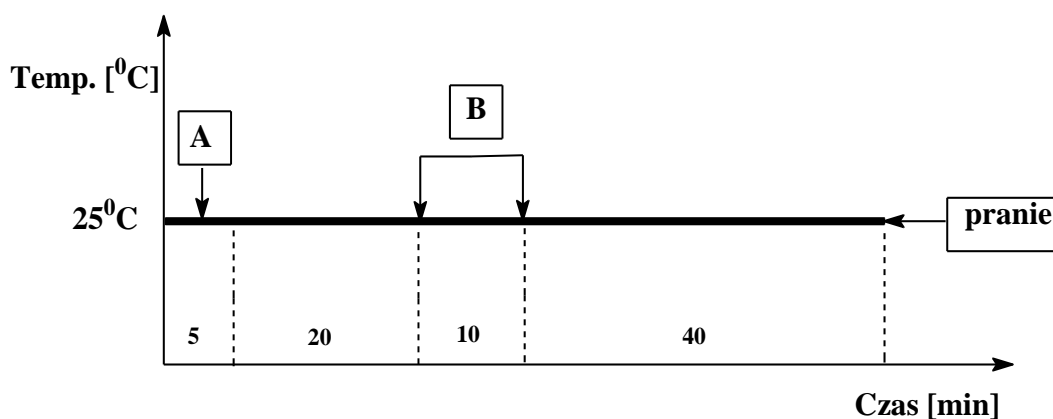
Barwienia wymienionymi barwnikami zostały wykonane według znanych metod dla barwników reaktywnych w stężeniach 2% w stosunku do masy włókna, krotności kąpieli 1:30,

przy temperaturze 40°C dla barwników dichlorotriazynowych i 80°C dla barwników monochlorotriazynowych, przy zastosowaniu w procesie ilości soli i alkaliów rekomendowanych przez dostawców barwników.

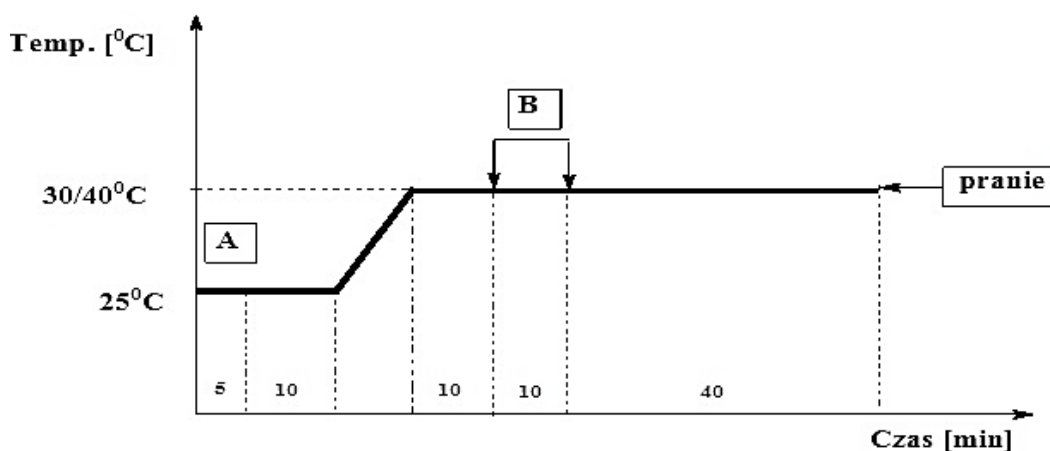
2.4. Modyfikacja tkaniny bawełnianej niebarwionej preparatami reaktywnymi

2.4.1. Dobór optymalnej temperatury modyfikacji

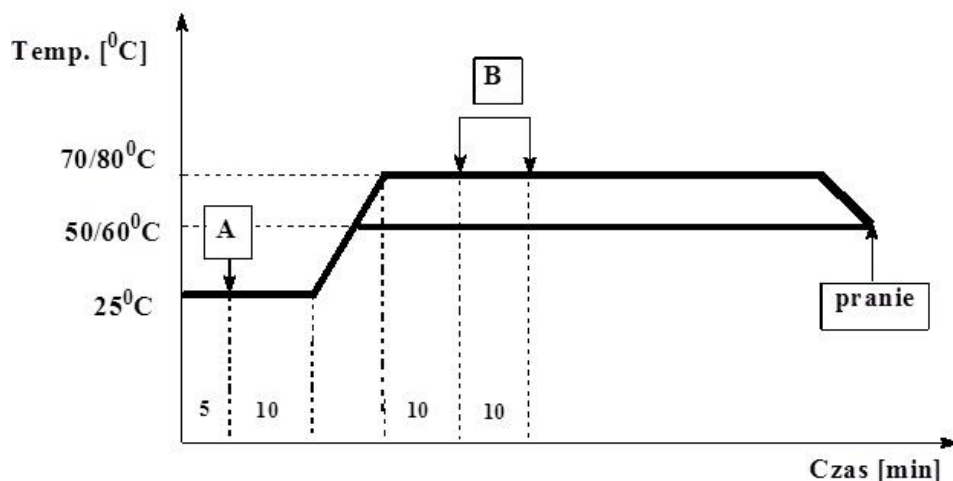
W celu określenia optymalnej temperatury aplikacji preparatów wykonano ich aplikację w temperaturach: 25°C, 30°C i 40°C dla pochodnej DC-PHMG (I) oraz w temperaturach 50°C, 60°C, 70°C i 80°C dla pochodnej MC-PHMG (II). Aplikację prowadzono w stężeniach: 0,5%, 1,0%, 1,5% oraz 2,0% w stosunku do masy włókna. Krotność kąpieli wynosiła 1:30. Schemat aplikacji przedstawiono na rysunkach 3, 4, 5.



Rys. 3. Schemat aplikacji DC-PHMG w temperaturze 25°C (A: preparat reaktywny, środek zwilżający Newalol PFN 0,5-1g/l, sól 60 g/l, B: węglan sodowy 7g/l).



Rys. 4. Schemat aplikacji DC-PHMG w temperaturach: 30 i 40°C (A: preparat reaktywny, środek zwilżający Newalol PFN 0,5-1g/l, sól 60 g/l, B: węglan sodowy 7g/l).



Rys. 5. Schemat procesu aplikacji MC-PHMG na bawełnę w temperaturach: 50, 60, 70 i 80°C (A: preparat reaktywny, środek zwilżający Newalol PFN 0,5-1g/l, sól 60 g/l, B: węglan sodowy 7g/l).

2.4.2. Dobór optymalnego czasu modyfikacji

W celu określenia optymalnego czasu procesu aplikacji MC - PHMG modyfikacji tkaniny dokonano w temperaturze 60°C i 80°C, przy stężeniu preparatu 1,5%, kontynuując proces aplikacji przez: 60, 80 oraz 100 min po dodaniu ostatniej porcji sodu. Stwierdzono, że czas 80 min jest optymalnym czasem aplikacji preparatu.

2.5. Modyfikacja preparatami biobójczymi tkaniny bawełnianej barwionej

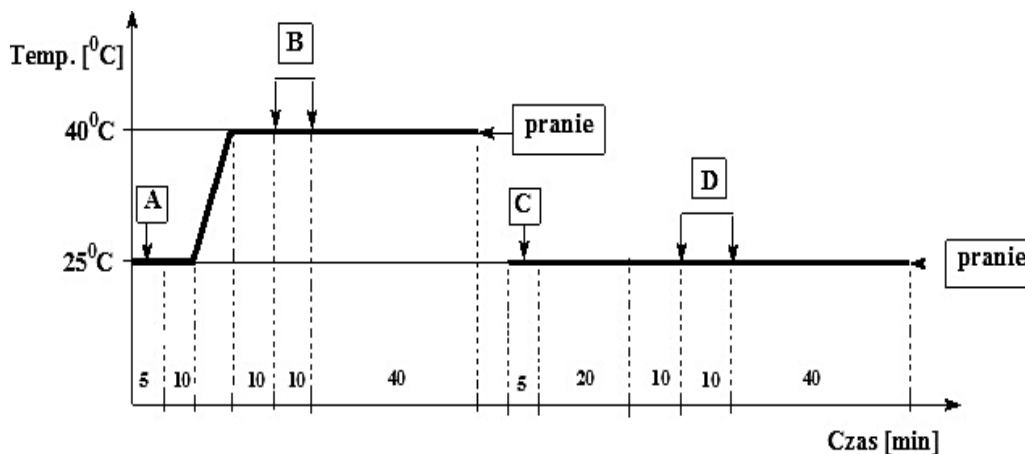
2.5.1. Aplikacja preparatów na tkaninę bawełnianą barwioną barwnikami reaktywnymi

Tkaninę bawełnianą barwioną barwnikami reaktywnymi di- i mono-triazynowymi modyfikowano przy zastosowaniu trzech metod aplikacyjnych:

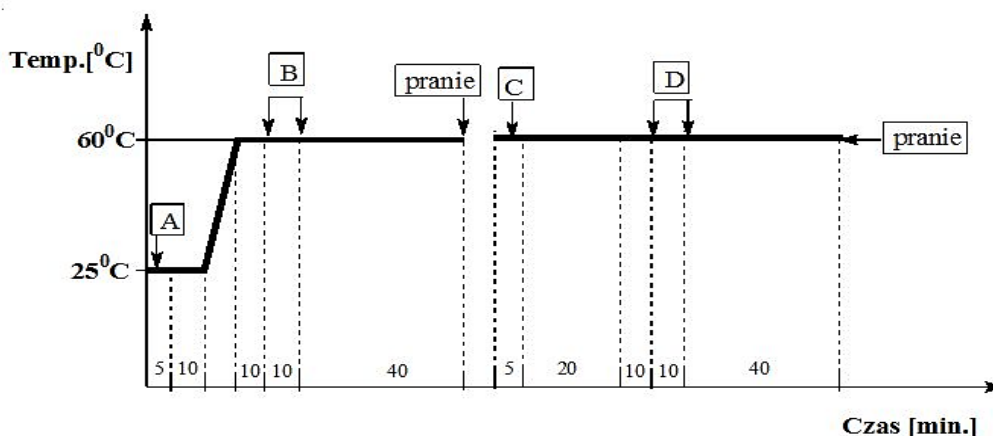
- 1) sposób jednokąpielowy jednoetapowy - dodano barwnik reaktywny na początku procesu razem z preparatem PHMG;
- 2) sposób jednokąpielowy dwuetapowy - dodano barwnik reaktywny na początku barwienia natomiast preparat PHMG po czasie przewidzianym do związania się barwnika reaktywnego z tkaniną bawełnianą;
- 3) sposób dwukąpielowy dwuetapowy - dodano oba składniki osobno w dwu kąpielach.

Do wybarwień stosowano barwniki reaktywne w intensywności 2% aplikując następnie preparaty reaktywne w stężeniach 0,5%, 1,0%, 1,5%, 2,0%.

Schemat aplikacji najkorzystniejszych metod przedstawiono na rysunkach 6 i 7.



Rys. 6. Barwienie tkaniny bawełnianej barwnikiem dichlorotriazynowym - ProcionYellow MX-3R i preparatem DC - PHMG metodą dwukąpielową – dwuetapową (A: barwnik reaktywny, środek zwilżający Newalol PFN 0,5-1g/l, sól 60 g/l, B: węglan sodowy 7g/l, C: preparat reaktywny, środek zwilżający Newalol PFN 0,5-1g/l, sól 60 g/l, D: węglan sodowy 7g/l).



Rys. 7. Barwienie tkaniny bawełnianej barwnikiem monochlorotriazynowym - szkarłat helaktynowy DE2G i preparatem MC-PHMG metodą dwukąpielową dwuetapową.

2.6. Badania spektrofotometryczne i ocena odporności

Wpływ preparatów na wielkość parametru K/S w przypadku tkanin niebarwionych oraz na odcień i koncentrację wybarwień w przypadku aplikacji na tkaniny barwione określono na podstawie oceny wizualnej oraz pomiarów barwometrycznych (światło odbite od białej lub wybarwionej próbki tkaniny) przy zastosowaniu spektrofotometru Macbeth2020 przy długości fali 200 - 700 nm. Odniesieniem w ocenie były niezmodyfikowane tzn. bez aplikowanego preparatu biobójczego, próbki tkaniny białej lub wybarwionej jedynie barwnikami wyjściowymi. Uzyskane pomiarowe wartości odbicia promieniowania (R) przeliczano na

parametr K/S zgodnie z równaniem Kubelki Munka:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R}, \quad (1)$$

w którym R – odbicie, K – absorpcja, a S – rozproszenie promieniowania.

Pomiary przedstawiono w postaci zależności K/S od długości fali $f(\lambda)$.

Oceny odporności barwionych tkanin modyfikowanych na pranie i tarcie wykonano zgodnie z obowiązującymi normami:

- wyznaczanie odporności wybarwień na pranie – PN-EN ISO 105 CO3;
- wyznaczanie odporności wybarwień na tarcie – PN –EN ISO 105 X12.

2.7. Metoda oceny biobójczości

Ocena skuteczności modyfikacji tkaniny bawełnianej polegała na wykonaniu badań właściwości bakteriobójczych i bakteriostatycznych po aplikacji badanych preparatów reaktywnych pochodnych PHMG w różnych stężeniach oraz połączonej aplikacji preparatu i barwnika dla wybranego stężenia preparatu.

Właściwości antybakteryjne tkanin po procesach modyfikacji oceniane były na podstawie wyników badań wykonanych metodą jakościową wobec bakterii Gram (+) oraz Gram (-) w Powiatowej Inspekcji Sanitarnej w Łodzi na niżej wymienione wzorcowe szczepy odniesienia:

- *Escherichia coli* (ATCC 8739)
- *Klebsiella pneumoniae* (ATCC 13883)
- *Staphylococcus aureus* (gronkowce chorobotwórcze) (ATCC 6538)
- *Enterococcus faecalis* (enterokoki kałowe) (ATCC 29212)
- *Pseudomonas aeruginosa* (pałeczka ropy błękitnej) (ATCC 9027)

Trwałość wykończenia antybakteryjnego tkanin bawełnianych oceniano również po 20 cyklach prania, wykonanych w temp. 40°C, w warunkach określonych normami.

3. Wyniki badań

Do badań zsyntetyzowano dwa nowe reaktywne preparaty pochodne PHMG wg metody syntezy zastrzeżonej patentem [8], opracowanej przez autorów publikacji.

W syntezie reaktywnych preparatów pochodnych PHMG wykorzystano grupy aminowe PHMG, jako centra aktywne zdolne do kondensacji z chlorkiem cyjanuru, znanego półproduktu

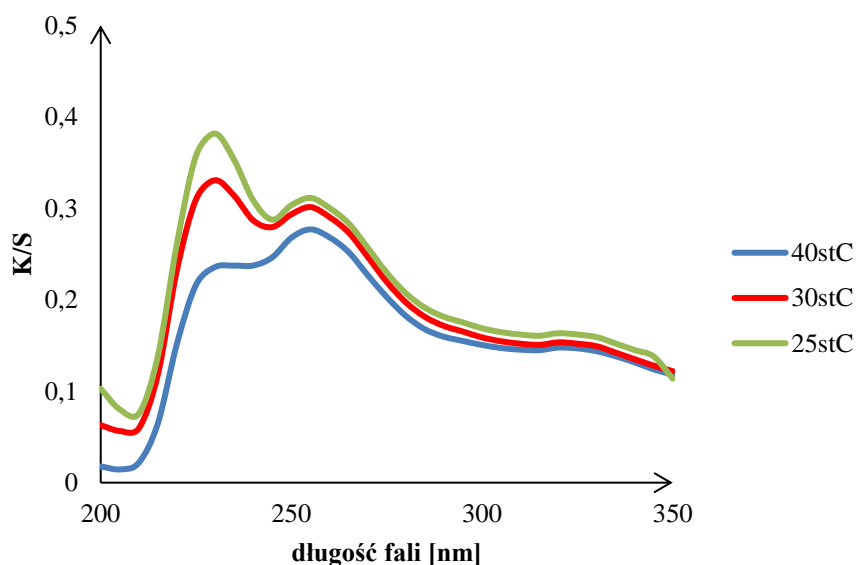
stosowanego w syntezie barwników reaktywnych, nadającego reaktywności włóknom bawełnianym. Preparaty te w wyniku łączenia się z celulozą w procesie „barwienia” według mechanizmu aromatycznego podstawienia nukleofilowego typu SN2 dają, podobnie jak barwniki reaktywne, trwałe połączenia z tkaniną bawełnianą.

Stwierdzono, że otrzymane preparaty słabo rozpuszczają się w wodzie, co w procesie modyfikacji tkanin może skutkować nierównomiernością i niepowtarzalnością.

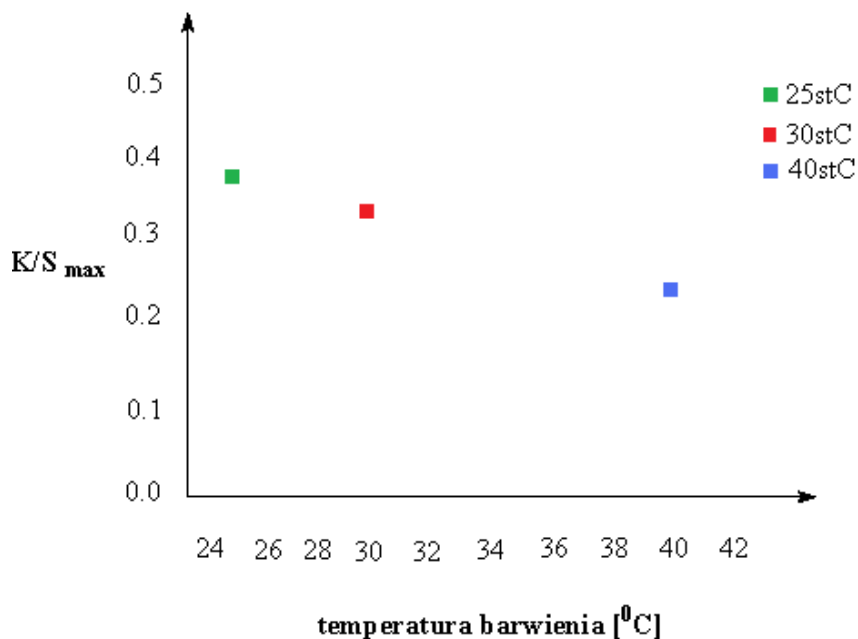
Ustalono w badaniach, że dodatek dekstryny zwiększa o 150% rozpuszczalność preparatów w zimnej wodzie. Dla porównania dodatek Rokanolu K20 zwiększa rozpuszczalność o 50%, zaś zastosowanie mocznika niejednokrotnie stosowanego do poprawy rozpuszczalności barwników nie ma wpływu na poprawę rozpuszczalności preparatów.

3.1. Modyfikacja bezbarwnych tkanin bawełnianych preparatem DC-PHMG - wpływ temperatury aplikacji

Optymalną temperaturą w procesie modyfikacji tkaniny bawełnianej preparatem DC-PHMG, gwarantującą najwyższe związanie preparatu z tkaniną bawełnianą jest temperatura 25°C, w której otrzymano najwyższą wartość $K/S_{max} = 0,38$, najniższą zaś w temperaturze 40°C (rys. 8, 9).



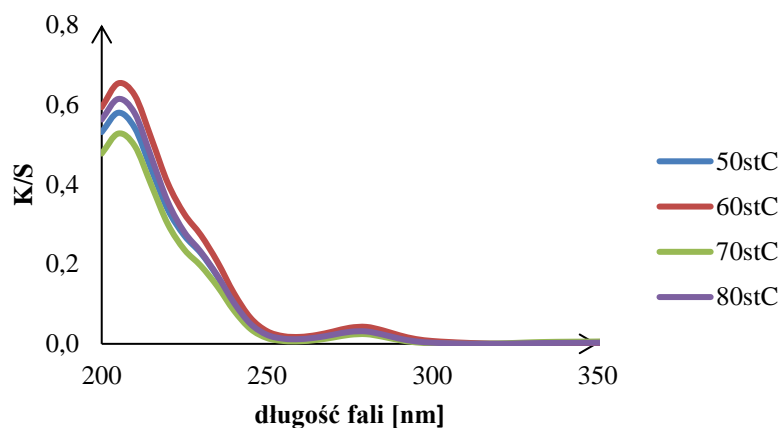
Rys. 8. Wykres zależności K/S od długości fali tkaniny bawełnianej modyfikowanej DC-PHMG w intensywności 1,5% w różnej temperaturze.



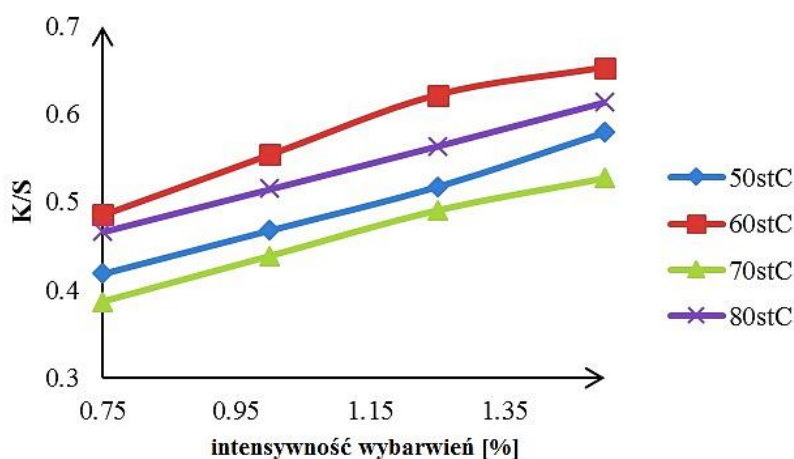
Rys. 9. Zależność maksymalnej wartości K/S tkaniny bawełnianej modyfikowanej DC-PHMG w intensywności 1,5% w funkcji temperatury aplikacji.

3.2. Modyfikacja bezbarwnych tkanin bawełnianych preparatem MC-PHMG - wpływ temperatury aplikacji

Najkorzystniejszą temperaturą w procesie modyfikacji tkaniny pochodną MC-PHMG jest temperatura 60°C, przy której wartość K/S jest najwyższa i wynosi 0,65 (rys. 10, 11).



Rys. 10. Wykres zależności K/S od długości fali tkaniny bawełnianej modyfikowanej MC-PHMG w intensywności 1,5% w różnej temperaturze.



Rys. 11. Zależność maksymalnej wartości K/S tkaniny bawełnianej modyfikowanej MC-PHMG w funkcji intensywności wybarwienia i temperatury aplikacji.

3.3. Aplikacja na włókno bawełniane barwione barwnikiem reaktywnym

W trakcie barwienia jednokąpielowego jedno- i dwuetapowego następuje współstrącanie barwnika reaktywnego preparatami zarówno DC-PHMG, jak i MC-PHMG. Kation pochodnych reaktywnych na zasadzie oddziaływań jonowych łączy się z anionową grupą sulfonową barwnika wytracając tym samym w kąpiel nierozpuszczalną formę barwnika. Moc wybarwień próbek jest znacznie niższa od ich wzorców.

W procesie obróbki tkaniny bawełnianej barwnikiem reaktywnym i preparatem reaktywnym prowadzonym w dwu oddzielnych kąpielach nie obserwujemy współstrącania. Obie substancje reagują kolejno z tkaniną bawełnianą w procesie barwienia i następczej modyfikacji preparatem.

3.3.1. Aplikacja dichlorocyjanuro - PHMG (DC - PHMG)

Próbki wybarwione barwnikiem monochlorotriazynowym - szkarłatem helaktynowym DE2G (C. I. Reactive Red 43), jak i dichlorotriazynowym – ProcionYellow MX-3R (C. I. Reactive Orange 86), a następnie preparatem reaktywnym DC - PHMG posiadają praktycznie zgodny odcień. Nie obserwujemy również pogorszenia odporności wybarwień na pranie i tarcie (tab. 1, 2).

Tab. 1. Właściwości użytkowe próbek wybarwionych szkarłatem helaktynowym DE2G (1%), a następnie preparatem DC – PHMG.

| Stężenie DC-PHMG | Pranie | | | Tarcie | |
|---------------------|------------------------|----------------------|--------------|------------|----------|
| | Zabrudzenie bawełny | Zabrudzenie wełny | Zmiana barwy | Suche | Mokre |
| 0,5% | 5 | 5 | 5 | 4-5 | 4 |
| 1% | 5 | 5 | 5 | 4-5 | 4 |
| 1,5% | 5 | 5 | 5 | 4-5 | 4 |
| 2% | 5 | 5 | 5 | 4-5 | 4 |
| Wzorzec | 5 | 5 | 5 | 4-5 | 4 |

Tab. 2. Właściwości użytkowe próbek wybarwionych Procionem Yellow MX-3R (2%), a następnie preparatem DC – PHMG.

| Stężenie DC-PHMG | Pranie | | | Tarcie | |
|---------------------|------------------------|----------------------|--------------|----------|------------|
| | Zabrudzenie bawełny | Zabrudzenie wełny | Zmiana barwy | Suche | Mokre |
| 1% | 4-5 | 5 | 4-5 | 4-5 | 4 |
| 1,5% | 4-5 | 5 | 4-5 | 4-5 | 4 |
| 2% | 4-5 | 5 | 4-5 | 4-5 | 4 |
| Wzorzec | 4-5 | 5 | 4-5 | 5 | 4-5 |

3.3.2. Aplikacja monochlorocyjanuro - PHMG (MC - PHMG)

Próbki wybarwione barwnikiem monochlorotriazynowym - szkarłatem helaktynowym DE2G (C. I. Reactive Red 43), jak i dichlorotriazynowym – ProcionYellow MX-3R (C. I. Reactive Orange 86), a następnie preparatem reaktywnym MC - PHMG charakteryzują się nieznaczną zmianą odcienia wybarwienia w kierunku żółceni. Odporności próbek są praktycznie zgodne z wzorcem (tab. 3, 4).

Tab. 3. Własności użytkowe próbek wybarwionych Szkarłatem helaktynowym DE2G (2%), a następnie preparatem MC – PHMG.

| Stężenie MC-PHMG | Pranie | | | Tarcie | |
|---------------------|------------------------|----------------------|--------------|----------|------------|
| | Zabrudzenie bawełny | Zabrudzenie wełny | Zmiana barwy | Suche | Mokre |
| 0,5% | 4 | 5 | 4 | 4-5 | 4 |
| 1% | 4-5 | 5 | 4-5 | 4-5 | 4 |
| 1,5% | 3-4 | 5 | 4 | 4-5 | 4 |
| 2% | 3 | 5 | 4 | 4-5 | 4 |
| Wzorzec | 5 | 5 | 4 | 5 | 4-5 |

Tab. 4. Własności użytkowe próbek wybarwionych Procionem Yellow MX-3R (2%), a następnie preparatem MC-PHMG.

| Stężenie M C-PHMG | Pranie | | | Tarcie | |
|----------------------|------------------------|----------------------|--------------|------------|----------|
| | Zabrudzenie bawelny | Zabrudzenie wełny | Zmiana barwy | Suche | Mokre |
| 1% | 5 | 5 | 5 | 4-5 | 5 |
| 1,5% | 4-5 | 5 | 4-5 | 4-5 | 5 |
| 2% | 4-5 | 5 | 4-5 | 4-5 | 5 |
| Wzorzec | 5 | 5 | 5 | 4-5 | 5 |

4. Efekty modyfikacji

Oceniono działanie bakteriobójcze wytypowanych reaktywnych preparatów DC - PHMG (I) i MC - PHMG (III) i włókien celulozowych z zaaplikowanymi środkami biobójczymi na wzorcowe szczepy odniesienia:

- *Escherichia coli*
- *Klebsiella pneumoniae*
- *Staphylococcus aureus* (gronkowce chorobotwórcze)
- *Enterococcus faecalis* (enterokoki kałowe)
- *Pseudomonas aeruginosa* (pałeczka ropy błękitnej)

Badania wykonano w laboratorium mikrobiologicznym Powiatowej Stacji Sanitarno-Epidemiologicznej w Łodzi zgodnie z opisaną poniżej metodyką.

Po zadziałaniu przez okres 1,5h w temperaturze pokojowej próbek tkanin z zawartymi w nich pochodnymi PHMG na szczepy bakteryjne (próbki leżały na jałowych płytkach Petriego), próbki położono na pożywkę agar z krwią na czas 1h, po czym zdjęto je, a pożywkę następnie poddano inkubacji w temp. $(36\pm 2)^{\circ}\text{C}$ przez okres 18 godzin. Następnie dokonano odczytu wzrostu szczepów bakteryjnych na agarze z krwią, po inkubacji pożywki (agar z krwią) - w miejscu odcisków próbek tkanin zawierających PHMG.

Przyjęto następujące oznaczenia:

X – działanie bakteriobójcze na stosowane szczepy bakteryjne

Y – działanie bakteriostatyczne na stosowane szczepy bakteryjne

Z – brak działania bakteriobójczego i bakteriostatycznego na stosowane szczepy bakteryjne.

Tab. 5. Wyniki badań biobójczych tkanin bawełnianych białych modyfikowanych DC – PHMG.

| Stężenie preparatów w stosunku do masy tkaniny [%] | BAKTERYJNE SZCZEPY WZORCOWE | | | | |
|--|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| | <i>Escherichia coli</i> | <i>Klebsiella pneumoniae</i> | <i>Enterococcus faecalis</i> | <i>Staphylococcus aureus</i> | <i>Pseudomonas aeruginosa</i> |
| 0,5 | Y | X | Z | Y | Y |
| 1,0 | Y | X | Z | Y | Y |
| 1,5 | Y | X | Y | X | Y |
| 2,0 | Y | X | Y | X | Y |

Tab. 6. Wyniki badań biobójczych tkanin bawełnianych białych modyfikowanych MC – PHMG.

| Stężenie preparatów w stosunku do masy tkaniny [%] | BAKTERYJNE SZCZEPY WZORCOWE | | | | |
|--|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| | <i>Escherichia coli</i> | <i>Klebsiella pneumoniae</i> | <i>Enterococcus faecalis</i> | <i>Staphylococcus aureus</i> | <i>Pseudomonas aeruginosa</i> |
| 0,5 | Y | X | Z | Y | Y |
| 1,0 | Y | X | Z | Y | Y |
| 1,5 | X | X | Y | X | Y |
| 2,0 | X | X | Y | X | Y |

Z badań biobójczości modyfikowanych próbek tkaniny bawełnianej preparatami reaktywnymi PHMG wynika, że optymalne stężenie nadające właściwości biobójcze lub bakteriostatyczne tkaninom wynosi 1,5%. Działanie to na tym samym poziomie utrzymuje się również po 20 praniach. Świadczy to o dobrym związaniu preparatów z tkaniną.

Tab. 7. Wyniki badań biobójczych tkanin bawełnianych wybarwionych barwnikami reaktywnymi modyfikowanych preparatami DC- i MC – PHMG w optymalnym stężeniu 1,5%.

| Rodzaj modyfikacji | BAKTERYJNE SZCZEPY WZORCOWE | | | | |
|-------------------------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| | <i>Escherichia coli</i> | <i>Klebsiella pneumoniae</i> | <i>Enterococcus faecalis</i> | <i>Staphylococcus aureus</i> | <i>Pseudomonas aeruginosa</i> |
| Procion Yellow MX-3R + DC-PHMG | X | X | Y | Y | X |
| Szkarłat helaktynowy DE2G + DC-PHMG | X | X | Y | Y | X |
| Szkarłat helaktynowy DE2G + MC-PHMG | X | X | Y | Y | X |
| Procion Yellow MX-3R + MC-PHMG | X | X | Y | Y | X |

Próbki bawełny wybarwionej barwnikami reaktywnymi modyfikowane preparatami reaktywnymi PHMG bezpośrednio po aplikacji i po 20 praniach wykazują identyczne działanie biobójcze.

5. Wnioski

1. Zastosowanie nowych preparatów reaktywnych pochodnych PHMG do modyfikacji tkanin bawełnianych pozwoliło na uzyskanie wysokiej efektywności działania antybakteryjnego (na pięć reprezentacyjnych szczepów bakteryjnych) tkanin bawełnianych białych i barwionych barwnikami reaktywnymi.
2. Uzyskany efekt bioaktywności jest trwały po procesach prania i nie wpływa w sposób znaczący na pogorszenie właściwości kolorystyczno - użytkowych tkanin wybarwionych barwnikami reaktywnymi.
3. Nowe zsyntetyzowane reaktywne pochodne PHMG zdolne są do tworzenia wiązania kowalencyjnego z tkaniną bawełnianą, nadając jej dobrą trwałość działania biobójczego.
4. Optymalne stężenie nadające właściwości biobójcze tkaninom bawełnianym wynosi 1,5%.
5. Przeprowadzone badania poszerzają obszar zastosowań PHMG.
6. Proponowane rozwiązanie jest całkowicie oryginalne. Nie są znane w literaturze naukowej podobne rozwiązania polegające na wytworzeniu poprzez mostek cyjanurowy trwałych wiązań kowalencyjnych między włóknem celulozowym i reaktywnymi pochodnymi PHMG. Rozwiązanie to jest analogiczne do barwienia włókien celulozowych za pomocą barwników reaktywnych – monochloro- i di chloro-triazynowych z utworzeniem silnego wiązania kowalencyjnego
7. Zmodyfikowana tkanina bawełniana może znaleźć zastosowanie do wytwarzania materiałów i odzieży o działaniu bakteriobójczym i/lub bakteriostatycznym, przeznaczonych do użytkowania w szpitalach, szkołach, przedszkolach i w służbie mundurowej.

Literatura

- [1] Bonin L.E.: *Durable and reusable antimicrobial textiles*, University of Louisiana, Lafayette, 2008.
- [2] Kawabata A., Taylor J.A.: *The effect of reactive dyes upon the uptake and antibacterial efficacy of poly(hexamethylene biguanide) on cotton. Part 3: Reduction in the antibacterial efficacy of poly(hexamethylene biguanide) on cotton, dyed with bis(monochlorotriazinyl) reactive dyes*, Carbohydrate Polymers 67(3), 2007, str. 375 – 389.
- [3] Ramachandran T.: *Antimicrobial Textiles - an Overview*, 84, 2004.

- [4] Denyer S.P., Stewart G.: *Mechanisms of action of disinfectants*, International Biodeterioration & Biodegradation, 41, 1998, str. 261– 268.
- [5] Gabriel G.J.: *Infectious Disease: Connecting Innate Immunity to Biocidal Polymers*, Materials Science and Engineering: R: Reports, 57 (1-6), 2007, str. 28 – 64.
- [6] Bacciarelli A., Kołodziejczyk M, Rybicki E.: *Wpływ nanocząstek srebra na funkcjonowanie organizmu człowieka*, Barwniki, Środki Pomocnicze, 4, 2008, str. 99 – 113.
- [7] 211371 PL: *Sposób otrzymania preparatu bioaktywnego* – patent.
- [8] 216918 PL: *Nowe reaktywne pochodne poliheksametylenoguanidyny oraz sposób ich wytwarzania* – patent.
- [9] Chen-Yu J.H.: *Properties of AMS and PHMB as Finishing Agents on Fabric for Health Care Workers' Uniforms*, Textiles Research Journal, 25 (3), 2007, str. 258 – 272.
- [10] Kawabata A., Taylor J.A.: The effect of reactive dyes upon the uptake and antibacterial action of poly (hexamethylene biguanide) on cotton. Part 2: Uptake of poly (hexamethylene biguanide) on cotton dyed with β -sulphatoethylsulphonyl reactive dyes, Dyes and Pigments, 68 (2-3), 2006, str. 197 – 204.
- [11] Kawabata, A., Taylor, A.: The effect of reactive dyes upon the uptake and antibacterial efficacy of poly (hexamethylene biguanide) on cotton. Part 3: Reduction in the antibacterial efficacy of poly (hexamethylene biguanide) on cotton, dyed with bis (monochlorotriazolyl) reactive dyes, Carbohydrate Polymers, 67 (3), 2007, str. 375 – 389.